

10 / 524079

PCT/JP03/10068

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.08.03

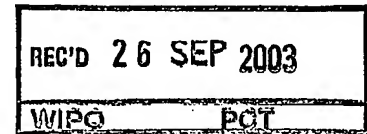
08 FEB 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月 8日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-231958
[ST. 10/C]: [JP2002-231958]



出 願 人
Applicant(s): 本田技研工業株式会社
君塚 信夫

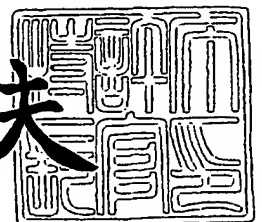
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H0-0325

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 3/075

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県朝霞市栄町 1 丁目 6 - 8

 【氏名】 加川 和宏

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県福岡市東区香椎浜 4 丁目 1 - 1 1 - 7 0 1

 【氏名】 君塚 信夫

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県福岡市東区箱崎 4 丁目 1 3 - 1 1 - 5 0 2

 【氏名】 中嶋 琢也

【特許出願人】

 【識別番号】 000005326

 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 500241479

 【氏名又は名称】 君塚 信夫

【代理人】

 【識別番号】 100080012

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高石 橘馬

 【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009324

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713034

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自己組織性を有する両親媒性化合物をテンプレートとした分子配向性ポリマーゲル及びその製造方法

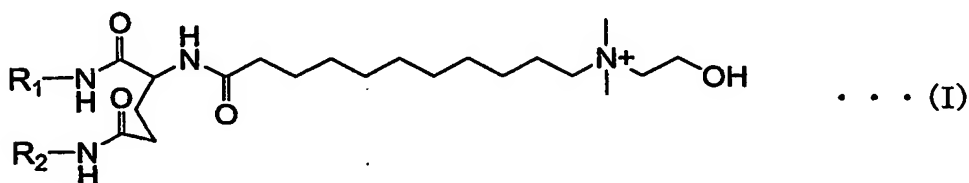
【特許請求の範囲】

【請求項1】 自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化させた後、前記モノマーを重合してなることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

【請求項2】 請求項1に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記両親媒性化合物が炭素数10以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有するカチオンであることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

【請求項3】 請求項2に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記カチオンは下記一般式(I)：

【化1】



(ただし、 R_1 及び R_2 は炭素数10以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)により表されることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記モノマーがスルホン酸基を有するアニオン性モノマーであることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

【請求項5】 請求項4に記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記アニオン性モノマーが2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルにおいて、前記モノマーの重合反応が前記両親媒性化合物と前記モノマーとの自己組織化による分子組織体の相転移温度未満で行われることを特徴とする分子配向性

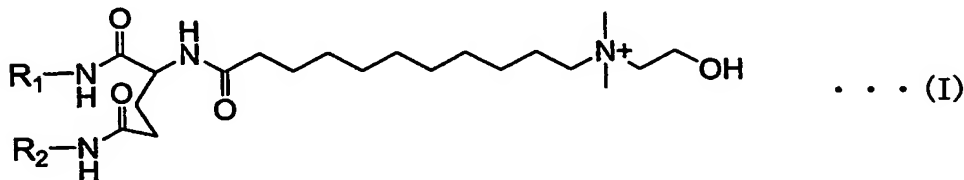
ポリマーゲル。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルを製造する方法において、前記両親媒性化合物と前記モノマーとを混合し、前記両親媒性化合物及び前記モノマーを自己組織化させた後、前記モノマーを重合することを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項7に記載の分子配向性ポリマーゲルの製造方法において、前記両親媒性化合物が炭素数10以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有するカチオンであることを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項8に記載の分子配向性ポリマーゲルの製造方法において、前記カチオンが下記一般式(I)：

【化2】



により表されることを特徴とする分子配向性ポリマーゲル。

【請求項10】 請求項7～9のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルの製造方法において、前記モノマーがスルホン酸基を有するアニオン性モノマーであることを特徴とする方法。

【請求項11】 請求項10に記載の分子配向性ポリマーゲルの製造方法において、前記アニオン性モノマーが2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする方法。

【請求項12】 請求項7～11のいずれかに記載の分子配向性ポリマーゲルの製造方法において、前記モノマーの重合反応を前記両親媒性化合物と前記モノマーとの自己組織化による分子組織体の相転移温度未満で行うことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自己組織性を有する両親媒性化合物をテンプレートとして用いたポリマーゲル及びその製造方法に関し、特に優れた機械的強度及び高い分子配向性を有する分子配向性ポリマーゲル及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリマーゲルに代表されるソフトマテリアルは、その電気特性、形状特性（相転移等）、及び柔軟性等から新規な材料として開発が進められ、中でも、電気化学的に駆動制御可能なゲルアクチュエータ用材料への応用が近年注目を集めている。このような観点から、ポリマーゲルに優れた導電性を付与することが望まれているが、従来のポリマーを用いる方法では技術的に限界がある。そこでポリマーゲルの有する組織構造、すなわち分子配向性を分子－ナノレベルで制御することが要求される。

【0003】

ポリマーに分子配向性を付与する方法として、例えば特開平7-105718号は、テンプレートとして機能する高分子電解質と、モノマーとを結合してテンプレート錯体を形成した後、オキシダントによりモノマーを酸化重合させて高分子電解質と伝導性ポリマーとからなる分子錯体を形成する方法を開示している。しかしながら、この方法では、ポリマーの分子配向は、テンプレートとして機能する高分子電解質の形状によって決まるため、ポリマーの分子配向を分子－ナノレベルでコントロールできない。

【0004】

一方低分子化合物の自己組織化により分子組織体に配向性を付与する試みがなされている。この方法は、低分子化合物の分子構造や、低分子化合物が自己組織化する際の温度及び溶媒等を検討することにより、分子組織体の構造や物性を分子－ナノレベルで精密に制御できる可能性がある。

【0005】

特開平2002-85957号は、カチオン性の両親媒性化合物と、両親媒性化合物と相互作用するアニオン性の化合物とを自己組織化させることにより、温度に応答して相転移を行う分子配向性ハイドロゲルを形成する方法を開示している。しか

しながら、この方法では、ハイドロゲルにおける各分子は重合していないため、十分な機械的強度を得ることができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、高い配向性及び優れた機械的強度を有する分子配向性ポリマーゲル及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、合成二分子膜の設計（ゲルが形成される形態の一つとして、疎水部と親水部とを含む両親媒性化合物が自己組織化することにより形成される二分子膜がファイバー構造に成長してゲルを形成することが従来から知られている）をベースとし、両親媒性化合物と相互作用するモノマーによる分子組織体を形成させた後、モノマーを重合すると、高い配向性及び優れた機械的強度を有する分子配向性ポリマーゲルが得られることを発見し、本発明に想到した。

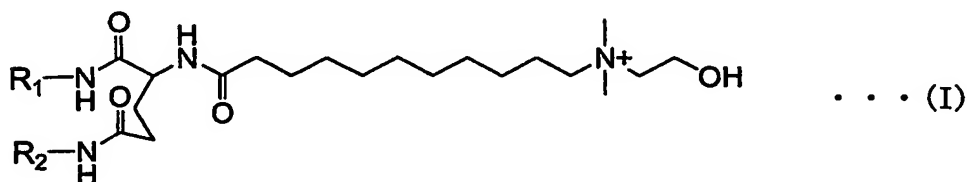
【0008】

すなわち、本発明の分子配向性ポリマーゲルは、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化させた後、モノマーを重合してなることを特徴とする。

【0009】

両親媒性化合物は炭素数10以下の直鎖又は分岐型アルキル基を有するカチオンであるのが好ましく、下記一般式(I)：

【化3】



(ただし、 R_1 及び R_2 は炭素数10以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)により表されるものがより好ましい。

【0010】

モノマーはスルホン酸基を有するアニオン性モノマーであるのが好ましく、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であるのがより好ましい。

【0011】

本発明の分子配向性ポリマーゲルの製造方法は、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを混合し、両親媒性化合物及びモノマーを自己組織化させた後、モノマーを重合することを特徴とする。

【0012】

モノマーの重合反応は、両親媒性化合物とモノマーとの自己組織化による分子組織体の相転移温度未満で行うのが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

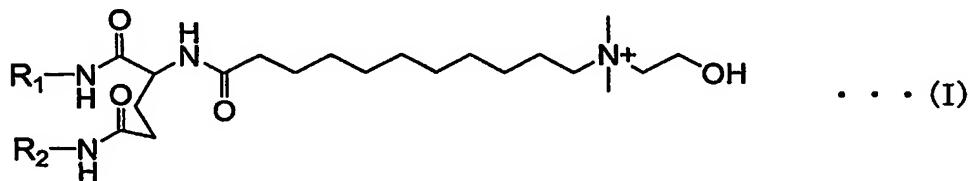
[1] 分子配向性ポリマーゲル

(1) 組成

(A) 両親媒性化合物

本発明に用いる両親媒性化合物は疎水部と親水部とからなる。両親媒性化合物は、疎水部に炭素数10以下の直鎖型又は分岐型アルキル基を有するカチオンであるのが好ましく、下記一般式(I)により表されるものがより好ましい。

【化4】



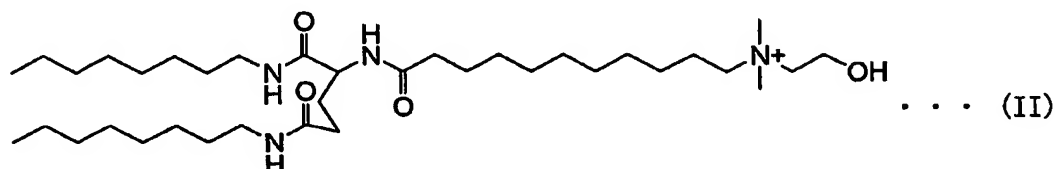
【0014】

疎水部 (R₁及びR₂のそれぞれ) の炭素数が10超となると、両親媒性化合物がスルホン酸基を有するアニオン性モノマーの存在下で自己組織化する際、ファイバー構造を有する分子組織体とはならず、凝集・沈殿してしまうので好ましくない。

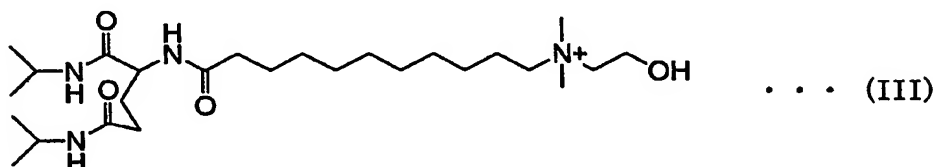
【0015】

カチオン性の両親媒性化合物の好ましい具体例として、下記式(II)及び(III)に示すものが挙げられるが、本発明に用いるカチオン性の両親媒性化合物はこれらに限定されるものではない。

【化5】



【化6】



【0016】

(B) モノマー

本発明に用いるモノマーはスルホン酸基を有するアニオン性モノマーであるのが好ましく、具体的には2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であるのがより好ましい。またモノマーは両親媒性化合物と相互作用してなる分子組織体が沈殿せず、ファイバー構造を有することができるものであれば、上記以外の化合物でもよい。

【0017】

(2) 分子配向性ポリマーゲルの特性

本発明の分子配向性ポリマーゲルは、自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用するモノマーとを自己組織化させた後、モノマーを重合することにより得ることができる。本発明の好ましい両親媒性化合物は、少なくとも2本の疎水性基を有するため、分子間に疎水性相互作用が働き、分子全体で配向性をもって集合しやすくなるとともに、3つのアミド基を有するため、アミド基間の水素結合を介して両親媒性化合物の会合体が互いに相互作用して

網目構造を形成しやすい。また本発明の好ましい両親媒性化合物はカチオンであり、好ましいモノマーはアニオンであるため、両者の間に静電的引力が働き、モノマーは両親媒性化合物と相互作用する。この状態でモノマーを重合することにより、従来分子配向性を持たない又は分子配向性が著しく低いポリマーにも、分子配向性を付与することが可能となる。

【0018】

本発明の分子配向性ポリマーゲルは、モノマーが重合しているため、高い機械的強度を有する。また分子配向性ポリマーゲルは、両親媒性化合物とモノマーとの自己組織化による分子組織体の相転移温度において、可逆なゲル-ゾル相転移を行う。よって本発明のポリマーゲルは、構成分子の化学構造（分子配向性）やポリマーゲルの形状特性（相転移等）を通じて、その構造や物性を分子-ナノレベルで制御することが可能となる。

【0019】

[2] 分子配向性ポリマーゲルの製造方法

(1) 分子配向性ポリマーゲルの製造

本発明の分子配向性ポリマーゲルの製造方法について以下詳細に記載するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】

自己組織性を有する両親媒性化合物と、それと相互作用するモノマーとを水又は有機溶媒中で混合し、両親媒性化合物及びモノマーを自己組織化させた後、モノマーを重合する。

【0021】

モノマーの重合は特に制限なく、開始剤、放射線及びプラズマ等通常のポリマー合成に用いるものを適用することができる。

【0022】

分散水溶液における両親媒性化合物の濃度は、5～50 mMであるのが好ましく、特に10～20 mMであるのが好ましい。

【0023】

分散水溶液におけるモノマーの濃度は、両親媒性化合物の1 molに対して、0.5

～50 molであるのが好ましく、例えば1 molであるのが好ましい。

【0024】

重合反応は、両親媒性化合物とモノマーとの自己組織化による分子組織体の相転移温度未満で行うのが好ましく、通常50～80℃程度でよい。例えば、両親媒性化合物として式(II)の化合物と、モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを自己組織化させた後、重合反応を行う場合、その温度は63.5℃未満であるのが好ましい。重合反応の温度が分子組織体の相転移温度以上となると、分子組織体の凝集・沈殿が起こり、ファイバー構造を有する分子配向性ポリマーゲルを得ることができない。

【0025】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

【0026】

実施例1

20 mMの式(II)の化合物を含有する水溶液2 mLと、20 mMの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを含有する水溶液2 mLとを混合し、分子組織体を形成した。得られた分子組織体を同定するために、¹H-NMRを測定した（分解能：600 MHz、化合物：式(II)の両親媒性化合物及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、溶媒：d-メタノール、測定温度：25℃）。結果を図1に示す。また上記分子組織体の一部を採取し、1 mMに希釈した後、透過型電子顕微鏡で観察した。透過型電子顕微鏡の結果を図2に示す。

【0027】

得られた分子組織体に重合開始剤として5 mMの過硫酸カリウムを添加し、分子組織体の相転移温度（63.5℃）以下である50℃で12時間放置した。得られた重合生成物を同定するために、¹H-NMRを測定した。結果を図3に示す。¹H-NMRの測定条件は重合前のものと同じである。また上記ポリマーゲルの一部を採取し、1 mMに希釈した後、透過型電子顕微鏡で観察した。透過型電子顕微鏡の結果を図4に示す。

【0028】

^1H -NMRの結果より、重合開始剤添加前の分子組織体にみられた2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のビニルプロトン由来のピーク (5.5~6.5 ppm) が、重合開始剤添加後にはほぼ消失していることを確認できた。また透過型電子顕微鏡の結果より、重合開始剤添加前と同様に、重合開始剤添加後も直径10~45 nmのファイバー状会合体が束なって網目構造を有していることがわかった。このことから、高い分子配向性を有するポリマーゲルが得られたことを確認できた。

【0029】

比較例 1

10 mMの式(II)の化合物を含有する水溶液1.5 mLと、10 mMのポリ (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム) (Sigma-Aldrich Company製) を含有する水溶液1.5 mLとを25℃で混合すると、直ちに凝集・沈殿を生じた。

【発明の効果】

上記の通り、本発明の分子配向性ポリマーゲルは、優れた機械的強度及び高い分子配向性を有する。ポリマーゲルに分子配向性を付与することにより、導電性ポリマーの電気伝導度を向上させることが可能となる。かかる分子配向性ポリマーゲルは、ゲルアクチュエータ用材料等への応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 式(II)の化合物と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とからなる分子組織体の ^1H -NMRを示すグラフである。

【図2】 式(II)の化合物と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とからなる分子組織体の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

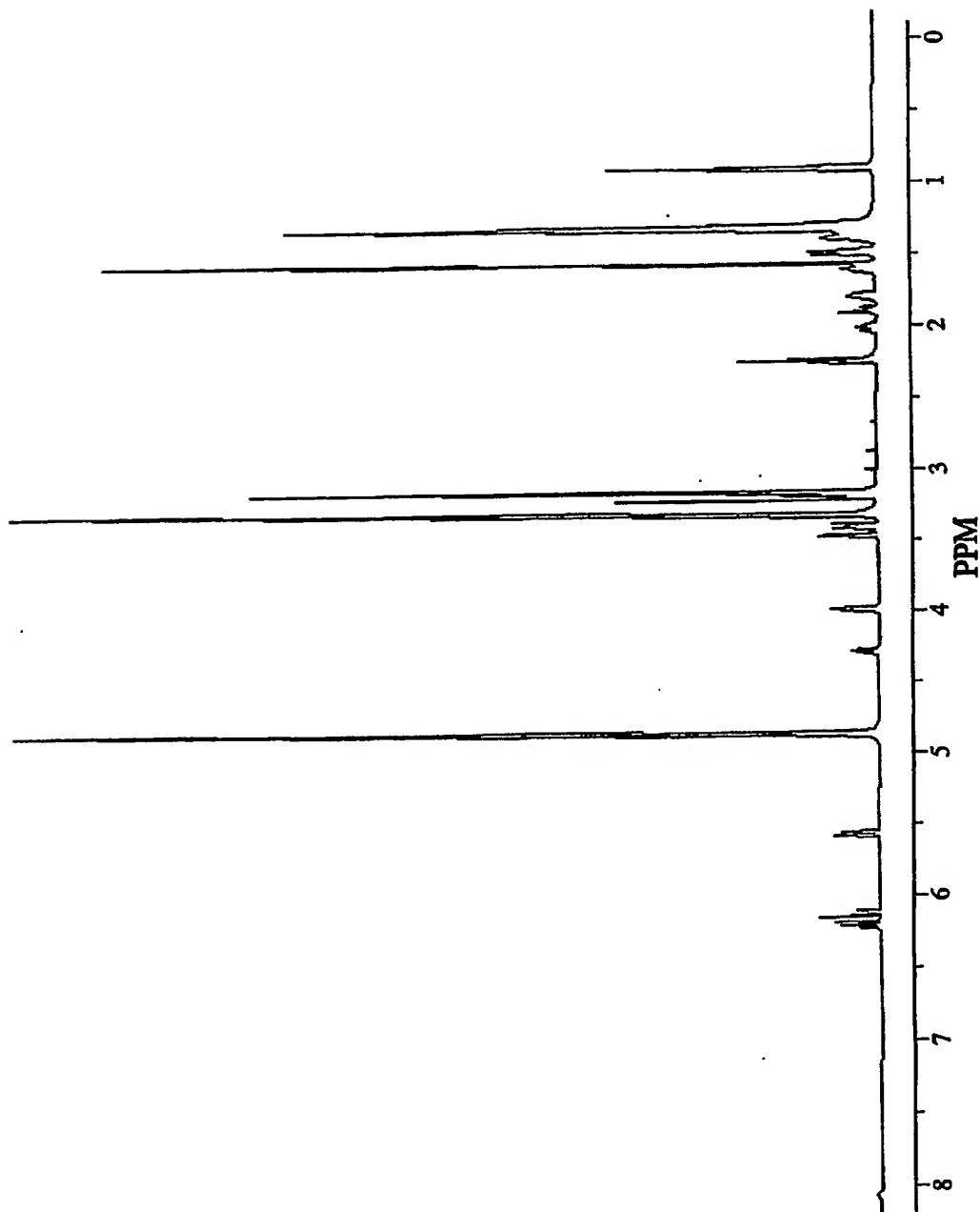
【図3】 式(II)の化合物と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とからなる分子組織体を重合させたものの ^1H -NMRスペクトルを示すグラフである。

【図4】 式(II)の化合物と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とからなる分子組織体を重合させたものの透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

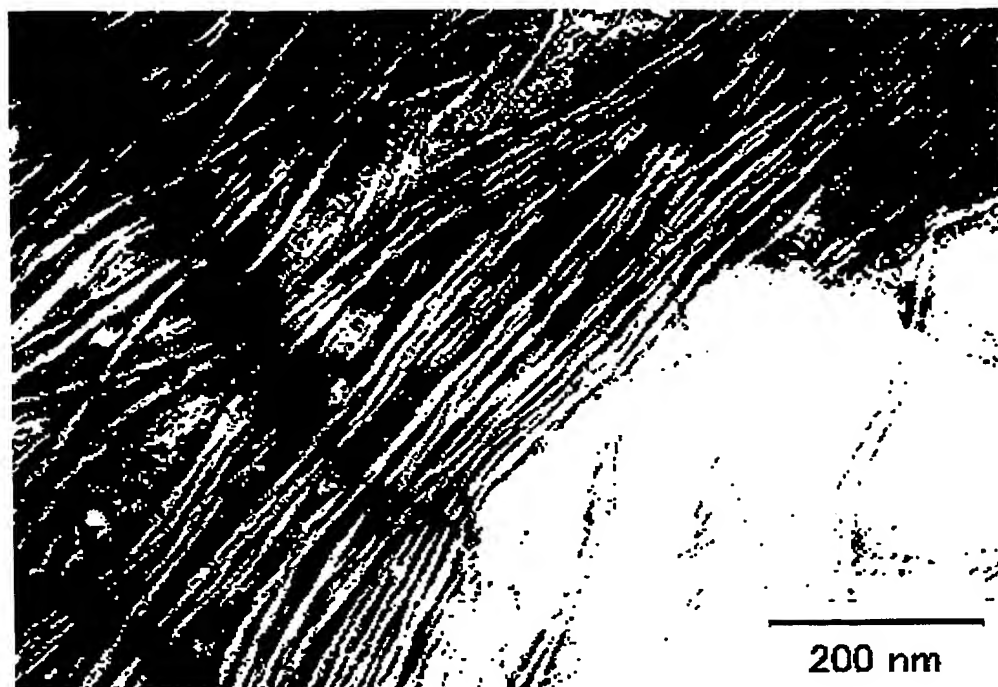
【書類名】

図面

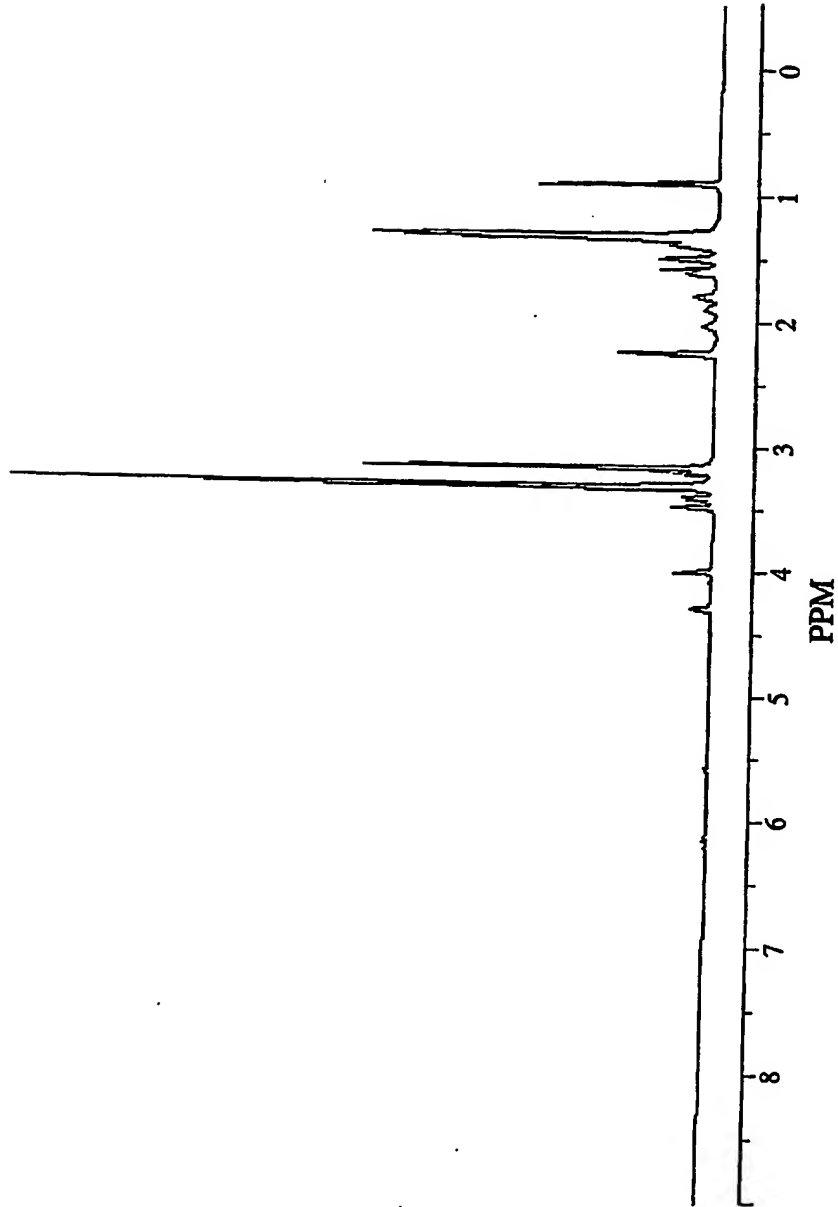
【図1】



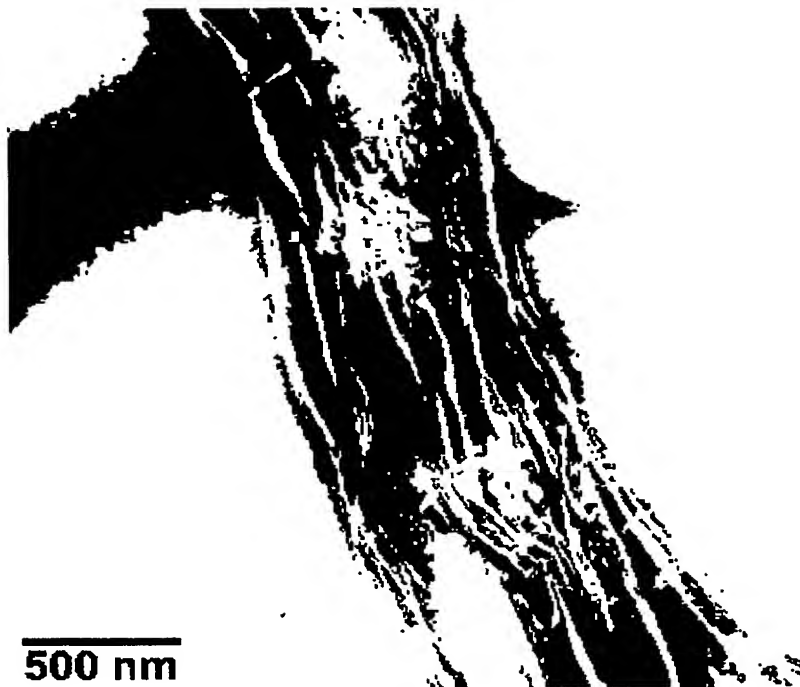
【図 2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた機械的強度及び高い配向性を有する分子配向性ポリマーゲルを提供する。

【解決手段】 自己組織性を有する両親媒性化合物と、前記両親媒性化合物と相互作用を有するモノマーとを自己組織化させた後、前記モノマーを重合してなる分子配向性ポリマーゲル。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 2 - 2 3 1 9 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 3 1 9 5 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 0 0 2 4 1 4 7 9]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 5 月 2 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福岡県福岡市東区香椎浜 4 - 1 - 1 1 - 7 0 1

氏 名

君塚 信夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.